

### The related parts of D3

#### Paragraphs 2 to 5 on page 2

The invention provides an  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated aldehyde selective hydrogenation reaction catalyst composed of a carrier and active components, characterized in that:

the carrier is one of  $ZrO_2$ ,  $\gamma-Al_2O_3$  and  $TiO_2$ ,

the main active component is  $CoCl_2$ , the weight ratio of Co to the carrier being in the range of 1~30:100, and

an auxiliary agent is one or more selected from chlorides, nitrates and carbonyl ated compounds of Pd, Pt, Rh, Ru, Ir, Os, Ni, Fe and Cu, the weight ratio of the auxiliary elements to the carrier being in the range of 0.001~5:100.

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99112959.8

B01J 27/128

B01J 27/10 B01J 27/06

B01J 27/25 C07C 33/32

C07C 33/28 C07C 33/02

C07C 29/141

[43]公开日 2000 年 12 月 6 日

[11]公开号 CN 1275441A

[22]申请日 1999.5.26 [21]申请号 99112959.8

[71]申请人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

[72]发明人 熊国兴 刘百军 潘秀莲

杨维慎 盛世善

[74]专利代理机构 中国科学院沈阳专利事务所

代理人 张 晨

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种  $\alpha$ 、 $\beta$ - 不饱和醛选择加氢反应催化剂

[57]摘要

一种  $\alpha$ 、 $\beta$ - 不饱和醛选择加氢反应催化剂,由载体和活性成份组成,其特征在于:主活性成份为  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}$  与载体的重量比例为 1~30:100;助剂选自  $\text{Pd}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Ir}$ 、 $\text{Os}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$  的氯化物、硝酸盐、羰基化合物之一或多种,助剂元素与载体的重量比例为 0.001~5:100。本发明具有高的活性,高选择性,较长的寿命,并且价格比较低廉。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种  $\alpha$ 、 $\beta$ —不饱和醛选择加氢反应催化剂, 由载体和活性成份组成, 其特征在于:

载体选自  $\text{ZrO}_2$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  之一种;

主活性成份为  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}$  与载体的重量比例为 1~30:100;

助剂选自  $\text{Pd}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Ir}$ 、 $\text{Os}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$  的氯化物、硝酸盐、羰基化合物之一或多种, 助剂元素与载体的重量比例为 0.001~5:100。

2. 按照权利要求1所述  $\alpha$ 、 $\beta$ —不饱和醛选择加氢反应催化剂, 其特征在于:  $\text{Co}$  与载体的比例为 5~15:100。

3. 按照权利要求1所述  $\alpha$ 、 $\beta$ —不饱和醛选择加氢反应催化剂, 其特征在于: 助剂元素与载体的重量比例为 0.1~1:100。

4. 一种权利要求1所述催化剂在  $\alpha$ 、 $\beta$ —不饱和醛选择加氢反应制  $\alpha$ 、 $\beta$ —不饱和醇中的应用, 其特征在于: 反应温度 30~150℃, 反应压力 0.1~3.0 MPa, 催化剂:  $\alpha$ 、 $\beta$ —不饱和醛=1:5~1:20, 反应时间 0.5~20 小时。

# 说明书

## 一种 $\alpha$ 、 $\beta$ —不饱和醛选择加氢反应催化剂

本发明涉及  $\alpha$ 、 $\beta$ —不饱和醛选择加氢反应, 特别提供了一种以Co为主活性成份, Pd、Pt、Rh、Ru、Ir、Os、Ni、Fe、Cu为助剂的双(多)金属催化剂。

现有的  $\alpha$ 、 $\beta$ —不饱和醛选择加氢制  $\alpha$ 、 $\beta$ —不饱和醇反应的催化剂主要有下述几种:

1. 法国专利(FR Pat. 2.097.403)报导的以Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为肉桂醛加氢反应的催化剂, 在1~69 atm, 70~250℃反应条件下, 反应介质中添加K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>或KOAc, 可获得较高收率的肉桂醇。英国专利(Brit Pat. 1123837)使用负载的5% Pt或5% Pt-Ru催化剂, 催化剂载体为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或石墨碳, 以乙醇或异丙醇作溶剂, 肉桂醛加氢反应的选择性在92%左右。如果在反应体系中加入一定量的KOH, 可提高反应的选择性到95~98%, 由于在反应介质中加入KOH、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KOAc, 使后处理麻烦, 并产生二次污染。

2. 日本专利(Hoffman Laroche JP Pat. 80 11.647)从Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O和PtO<sub>2</sub>出发, 制备Pt-Co催化剂, Co/Pt=1:1~100, 在常温或稍高的温度, 常压或稍高的压力下, 进行加氢反应, 不同的  $\alpha$ 、 $\beta$ —不饱和醛在反应中得到的  $\alpha$ 、 $\beta$ —不饱和醇的收率是不同的, 在54.5~96.9%之间。催化剂中贵金属Pt的比例非常大, 并且反应物与Pt比例为1:5~1:10, 反应中贵金属的消耗量很大。

3. 以贵金属为主的双金属催化剂有比较高的选择性, 在一般情况下贵金属的负载量较高(Poltarzewski Z等Journal of Catalysis, 102(1986)190), 而且  $\alpha$ 、 $\beta$ —不饱和醇的收率也不是很高, 在30℃, 5.0 MPa氢压条件下肉桂醛的加氢反应, 当转化率达95%时, 肉桂醇的选择性为90%, 收率为85%。催化剂只能使用一次。

4. Nitta报导了SiO<sub>2</sub>负载的Co催化剂在肉桂醛和巴豆醛加氢反应中具有较高的活性和选择性(Applied catalysis 56(1989)9-22), 在30℃, 1 MPa氢压的条件下, 转化率达到50%时肉桂醇和巴豆醇的选择性达91%和61%。三浦等报导Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>负载的Co催化剂对  $\alpha$ 、 $\beta$ —不饱和醛的选择加氢具有很高的活性及选择性(触媒, 38(1996)128-130), 他们所研究的催化剂Co的负载量很高, 达40 wt%。同样该催化剂也只能使用一次就失去了活性。

本发明的目的在于提供一种  $\alpha$ 、 $\beta$ —不饱和醛选择加氢反应催化剂,其具有高的活性,高选择性,较长的寿命,并且价格比较低廉。

本发明提供了一种  $\alpha$ 、 $\beta$ —不饱和醛选择加氢反应催化剂,由载体和活性成份组成,其特征在于:

载体选自  $\text{ZrO}_2$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  之一;

主活性成份为  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}$  与载体的重量比例为 1~30:100;

助剂选自  $\text{Pd}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Ir}$ 、 $\text{Os}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$  的氯化物、硝酸盐、羧基化合物之一或多种,助剂元素与载体的重量比例为 0.001~5:100。

本发明中  $\text{Co}$  与载体的比例最好为 5~15:100; 助剂元素与载体的重量比例最好为 0.1~1:100。

本发明还提供了上述催化剂在  $\alpha$ 、 $\beta$ —不饱和醛选择加氢反应制  $\alpha$ 、 $\beta$ —不饱和醇中的应用,其特征在于:反应温度 30~150℃,反应压力 0.1~3.0 MPa,催化剂:  $\alpha$ 、 $\beta$ —不饱和醛=1:5~1:20,反应时间 0.5~20 小时。

本发明采用浸渍法制备的  $\text{Co-M/载体}$  催化剂,可用于  $\alpha$ 、 $\beta$ —不饱和醛的选择加氢反应。该催化剂无毒,制备过程不污染环境,反应条件温和,而且具有较高的催化活性和选择性,比  $\text{Co/载体}$  催化剂的活性高出 5~10 倍。催化剂使用 4 次后仍然具有相当高的活性和选择性。该发明的催化剂可替代现在工业上还在使用的化学计量法制备  $\alpha$ 、 $\beta$ —不饱和醇,后处理简单,不造成二次污染,是一种环境友好催化剂。另外,本发明与目前文献报道的催化剂相比,贵金属用量少,寿命长,价格比较低廉,而且反应性能不低于以贵金属为主的双金属催化剂。下面通过实施例详述本发明。

#### 实施例1

称取 5g  $\text{TiO}_2$  置于烧杯中,加入 5.3 ml 1.6 Mol/L 的  $\text{CoCl}_2$  溶液,再加入 4.8 ml  $5.186 \times 10^{-3}$  g/ml 的  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  溶液,搅拌 24 h, 110℃ 干燥 10 h, 500℃ 焙烧 5 h, 在 450℃ 氢气中还原 3 h, 得到的为 9%  $\text{Co}+0.5\%$   $\text{Pt/TiO}_2$  催化剂,称取 500 mg 还原好的 9%  $\text{Co}+0.5\%$   $\text{Pt/TiO}_2$  催化剂,转移到高压釜中,加 27 ml 无水乙醇, 3 ml 肉桂醛,封闭后,将高压釜与氢气连接,充氢气压力为 1.0 MPa,静置片刻,将高压釜内气体缓慢放出,再充氢气压力达 1.0 MPa,静置,放出,如此反复 5 次。之后将高压釜置于水浴中,水温升至 353 K,将氢气压力调节到 2.0 MPa,从搅拌时刻开始计时,反应 2h,肉桂醇的收率为 80%。

### 实施例2

称取5g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 置于烧杯中,加入5.3 ml 1.6 Mol/L的 $\text{CoCl}_2$ 溶液,再加入0.96 ml  $5.186 \times 10^{-3}$ g/ml的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 溶液,搅拌24 h,110℃干燥10 h,500℃焙烧5 h,在450℃氢气中还原3 h,得到的为9% Co+0.1% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,称取500 mg还原好的9% Co+0.1% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,转移到高压釜中,加27 ml无水乙醇,3 ml肉桂醛,封闭后,将高压釜与氢气连接,充氢气压力为1.0 MPa,静置片刻,将高压釜内气体缓慢放出,再充氢气压力达1.0 MPa,静置,放出,如此反复5次。之后将高压釜置于水浴中,水温升至353 K,将氢气压力调节到2.0 MPa,从搅拌时刻开始计时,反应6 h,肉桂醇的收率为88%。

### 实施例3

称取5g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 置于烧杯中,加入5.3 ml 1.6 Mol/L的 $\text{CoCl}_2$ 溶液,再加入4.8 ml  $5.186 \times 10^{-3}$ g/ml的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 溶液,搅拌24 h,110℃干燥10 h,500℃焙烧5 h,在450℃氢气中还原3 h,得到的为9% Co+0.5% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,称取500 mg还原好的9% Co+0.5% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,转移到高压釜中,加27 ml无水乙醇,3 ml肉桂醛,封闭后,将高压釜与氢气连接,充氢气压力为1.0 MPa,静置片刻,将高压釜内气体缓慢放出,再充氢气压力达1.0 MPa,静置,放出,如此反复5次。之后将高压釜置于水浴中,水温升至353 K,将氢气压力调节到2.0 MPa,从搅拌时刻开始计时,反应2.5 h,肉桂醇的收率为88%。

### 实施例4

称取5g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 置于烧杯中,加入5.3 ml 1.6 Mol/L的 $\text{CoCl}_2$ 溶液,再加入9.6 ml  $5.186 \times 10^{-3}$ g/ml的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 溶液,搅拌24 h,110℃干燥10 h,500℃焙烧5 h,在450℃氢气中还原3 h,得到的为9% Co+1% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,称取500 mg还原好的9% Co+1% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,转移到高压釜中,加27 ml无水乙醇,3 ml肉桂醛,封闭后,将高压釜与氢气连接,充氢气压力为1.0 MPa,静置片刻,将高压釜内气体缓慢放出,再充氢气压力达1.0 MPa,静置,放出,如此反复5次。之后将高压釜置于水浴中,水温升至353 K,将氢气压力调节到2.0 MPa,从搅拌时刻开始计时,反应2.5h,肉桂醇的收率为90.7%。

### 实施例5

称取5g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 置于烧杯中,加入5.3 ml 1.6 Mol/L的 $\text{CoCl}_2$ 溶液,再加入2.35 ml 0.1 mol/L的 $\text{PdCl}_2$ 溶液,搅拌24 h,110℃干燥10 h,500℃焙烧5 h,在450℃氢

气中还原3 h, 得到的为9% Co+0.5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 称取500 mg 还原好的9% Co+0.5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 转移到高压釜中, 加27 ml 无水乙醇, 3 ml 肉桂醛, 封闭后, 将高压釜与氢气连接, 充氢气压力为1.0 MPa, 静止片刻, 将高压釜内气体缓慢放出, 再充氢气压力达1.0 MPa, 静止, 放出, 如此反复5次。之后将高压釜置于水浴中, 水温升至353 K, 将氢气压力调节到2.0 MPa, 从搅拌时刻开始计时, 反应2.5 h, 肉桂醇的收率为88.5%。

#### 实施例6

称取5g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 置于烧杯中, 加入5.3 ml 1.6 Mol/L 的CoCl<sub>2</sub> 溶液, 再加入2.35 ml 0.1 mol/L 的RuCl<sub>3</sub> 溶液, 搅拌24 h, 110℃干燥10 h, 500℃焙烧5 h, 在450℃氢气中还原3 h, 得到的为9% Co+0.5% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 称取500 mg 还原好的9% Co+0.5% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 转移到高压釜中, 加27 ml 无水乙醇, 3 ml 肉桂醛, 封闭后, 将高压釜与氢气连接, 充氢气压力为1.0 MPa, 静止片刻, 将高压釜内气体缓慢放出, 再充氢气压力达1.0 MPa, 静止, 放出, 如此反复5次。之后将高压釜置于水浴中, 水温升至353 K, 将氢气压力调节到2.0 MPa, 从搅拌时刻开始计时, 反应2.5 h, 肉桂醇的收率为87.5%。

#### 实施例7

将实施例6的反应产物从高压釜中移出, 重新加入溶剂和肉桂醛进行加氢反应, 操作步骤相同, 反应结果如表1:

表1 肉桂醛在9% Co+0.5% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上加氢反应的结果

反 应 次 数	反 应 时 间 (h)	肉 桂 醇 收 率 %
1	2.5	87.5
2	3.5	90.0
3	6	86.1
4	8	81.2

### 比较例1

称取5g  $\text{TiO}_2$  置于烧杯中,加入5.3 ml 1.6 Mol/L的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,再加入0.96 ml  $5.18 \times 10^{-3}$ g/ml的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 溶液,搅拌24 h,110℃干燥10 h,500℃焙烧5 h,在450℃氢气中还原3 h,得到的为9% Co+0.1% Pt/ $\text{TiO}_2$ 催化剂,称取500 mg还原好的9% Co+0.1% Pt/ $\text{TiO}_2$ 催化剂,转移到高压釜中,加27 ml无水乙醇,3 ml肉桂醛,封闭后,将高压釜与氢气连接,充氢气压力为1.0 MPa,静止片刻,将高压釜内气体缓慢放出,再充氢气压力达1.0 MPa,静止,放出,如此反复5次,之后将高压釜置于水浴中,水温升至353 K,将氢气压力调节到2.0 MPa,从搅拌时刻开始计时,反应10 h,肉桂醇的收率为70.2%。

### 比较例2

称取5g  $\text{TiO}_2$  置于烧杯中,加入5.3 ml 1.6 Mol/L的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,再加入1.92 ml  $5.18 \times 10^{-3}$ g/ml的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 溶液,搅拌24 h,110℃干燥10 h,500℃焙烧5 h,在450℃氢气中还原3 h,得到的为9% Co+0.2% Pt/ $\text{TiO}_2$ 催化剂,称取500 mg还原好的9% Co+0.2% Pt/ $\text{TiO}_2$ 催化剂,转移到高压釜中,加27 ml无水乙醇,3 ml肉桂醛,封闭后,将高压釜与氢气连接,充氢气压力为1.0 MPa,静止片刻,将高压釜内气体缓慢放出,再充氢气压力达1.0 MPa,静止,放出,如此反复5次,之后将高压釜置于水浴中,水温升至353 K,将氢气压力调节到2.0 MPa,从搅拌时刻开始计时,反应8 h,肉桂醇的收率为68.5%。

### 比较例3

称取5g  $\text{TiO}_2$  置于烧杯中,加入5.3 ml 1.6 Mol/L的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,再加入4.8 ml  $5.18 \times 10^{-3}$ g/ml的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 溶液,搅拌24 h,110℃干燥10 h,500℃焙烧5h,在450℃氢气中还原3 h,得到的为9% Co+0.5% Pt/ $\text{TiO}_2$ 催化剂,称取500 mg还原好的9% Co+0.5% Pt/ $\text{TiO}_2$ 催化剂,转移到高压釜中,加27 ml无水乙醇,3 ml肉桂醛,封闭后,将高压釜与氢气连接,充氢气压力为1.0 MPa,静止片刻,将高压釜内气体缓慢放出,再充氢气压力达1.0 MPa,静止,放出,如此反复5次,之后将高压釜置于水浴中,水温升至353 K,将氢气压力调节到2.0 MPa,从搅拌时刻开始计时,反应4h,肉桂醇的收率为65.2%。

### 比较例4



称取5g  $\text{TiO}_2$  置于烧杯中, 加入5.3 ml 1.6 Mol/L的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  溶液, 再加入9.6 ml  $5.18 \times 10^{-3}$  g/ml的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  溶液, 搅拌24 h,  $110^\circ\text{C}$  干燥10 h,  $500^\circ\text{C}$  焙烧5h, 在 $450^\circ\text{C}$  氢气中还原3 h, 得到的为9% Co+1% Pt/ $\text{TiO}_2$  催化剂, 称取500 mg还原好的9% Co+1% Pt/ $\text{TiO}_2$  催化剂, 转移到高压釜中, 加27 ml无水乙醇, 3 ml肉桂醛, 封闭后, 将高压釜与氢气连接, 充氢气压力为1.0 MPa, 静置片刻, 将高压釜内气体缓慢放出, 再充氢气压力达1.0 MPa, 静置, 放出, 如此反复5次, 之后将高压釜置于水浴中, 水温升至353 K, 将氢气压力调节到2.0 MPa, 从搅拌时刻开始计时, 反应1 h, 肉桂醇的收率为65.5%。